

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143955

(P2001-143955A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8 5 E 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-221102 (P2000-221102)

(22) 出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)

(31) 優先権主張番号 特願平11-250250

(32) 優先日 平成11年9月3日 (1999.9.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 堀 憲治

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 畠 宏太郎

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 岡松 俊宏

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体セラミック組成物、および積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 静電容量の温度特性がB特性、X7R特性を満足し、室温における4kVDC/mm印加時の絶縁抵抗と静電容量の積が10000Ω・F以上であり、薄層化しても信頼性に優れた、積層セラミックコンデンサ用の誘電体セラミック組成物を提供する。

【解決手段】 チタン酸バリウムと、希土類酸化物（ただし、希土類元素はY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybのうちの少なくとも1種類）と、酸化カルシウムと、酸化珪素とからなり、一般式： $100\text{Ba}_m\text{TiO}_3 + a\text{RO}_{3/2} + b\text{CaO} + c\text{SiO}_2$ （ただし、係数100、a、b、cはモル）で表わしたとき、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.5 \leq a \leq 3$ 、 $0.5 \leq b \leq 30$ 、 $0.5 \leq c \leq 30$ の関係を満足する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸バリウムと、希土類酸化物（ただし、希土類元素はY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、TmおよびYbのうちの少なくとも1種類）と、酸化カルシウムと、酸化珪素からなる誘電体セラミック組成物であって、

前記チタン酸バリウム、希土類酸化物、酸化カルシウムおよび酸化珪素をそれぞれ $Ba_mTiO_3$ 、 $RO_{3/2}$ （ただしRは希土類元素）、 $CaO$ および $SiO_2$ と表現し、次の一般式で表わしたとき（ただし係数100、a、bおよびcはモル）、  
 $100Ba_mTiO_3 + aRO_{3/2} + bCaO + cSiO_2$   
 m、a、bおよびcがそれぞれ

$$0.990 \leq m \leq 1.030$$

$$0.5 \leq a \leq 3.0$$

$$0.5 \leq b \leq 3.0$$

$$0.5 \leq c \leq 3.0$$

の関係を満足することを特徴とする、誘電体セラミック組成物。

【請求項2】 さらに焼結助剤として、B元素およびSi元素のうち少なくとも1種類を主成分として含有する酸化物を、前記 $Ba_mTiO_3$  100重量部に対して15重量部以下含有していることを特徴とする、請求項1に記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項3】 さらに副成分として、Mn、Zn、Ni、CoおよびCu元素のうちの少なくとも1種類を含む化合物を、 $MO$ （ただし、MはMn、Zn、Ni、CoおよびCuのうちの少なくとも1種類）に換算して5.0モル以下含有していることを特徴とする、請求項1または2に記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項4】 さらに副成分として、Ba、CaおよびSr元素のうちの少なくとも1種類と、ZrおよびHf元素のうちの少なくとも1種類とを含む化合物を、 $XYO_3$ （ただし、XはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも1種類、YはZrおよびHfのうちの少なくとも1種類）に換算して3.0モル以下含有していることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項5】 複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電氣的に接続された外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が前記請求項1から4のいずれかに記載の誘電体セラミック組成物で構成され、前記内部電極が卑金属を主成分として構成されていることを特徴とする、積層セラミックコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、誘電体セラミック組成物、およびそれを用いた積層セラミックコンデンサ

に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、積層セラミックコンデンサは以下のようにして製造されるのが一般的である。

【0003】 まず、その表面に内部電極となる電極材料を塗布したシート状の誘電体材料が準備される。誘電体材料としては、たとえば $BaTiO_3$ を主成分とする材料が用いられる。次に、この電極材料を塗布したシート状の誘電体材料を積層して熱圧着し、一体化したものを焼成することで、内部電極を有する誘電体セラミックが得られる。そして、この誘電体セラミックの端面に、内部電極と導通する外部電極を焼き付けることによって、積層セラミックコンデンサが得られる。

【0004】 そして、内部電極の材料として、誘電体材料と同時に焼成しても酸化されない白金、金、パラジウム、銀-パラジウム合金などの貴金属が用いられてきた。しかしながら、これら電極材料は優れた特性を有する反面、きわめて高価であるため、積層セラミックコンデンサの製造コストを上昇させる最大の要因となっていた。

【0005】 そこで、内部電極の材料として比較的安価なニッケル、銅などの卑金属を使用するようになってきているが、これらの卑金属は高温の酸化雰囲気中では容易に酸化されて電極として機能しなくなるため、内部電極として使用するためには、誘電体セラミック層とともに中性または還元性雰囲気中で焼成する必要がある。ところが、このような中性または還元性雰囲気中で焼成すると誘電体セラミック層が還元されて半導体化してしまうという欠点があった。

【0006】 この欠点を克服するために、たとえば特公昭57-42588号公報に示されるように、チタン酸バリウム固溶体において、バリウムサイト/チタンサイトの比を化学量論比より過剰にした誘電体セラミック組成物や、特開昭61-101459号公報のようにチタン酸バリウム固溶体にLa、Nd、Sm、Dy、Yなどの希土類酸化物を添加した誘電体セラミック組成物が考えだされた。

【0007】 また、誘電率の温度変化を小さくしたものとして、たとえば特開昭62-256422号公報に示される $BaTiO_3-CaZrO_3-MnO-MgO$ 系や、特公昭61-14611号公報に示される $BaTiO_3-(Mg, Zn, Sr, Ca)O-B_2O_3-SiO_2$ 系の誘電体セラミック組成物が提案されてきた。

【0008】 このような誘電体セラミック組成物によって、還元性雰囲気中で焼成しても半導体化しない誘電体セラミックが得られ、内部電極としてニッケルなどの卑金属を使用した積層セラミックコンデンサの製造が可能になった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 近年のエレクトロニク

スの発展にともない電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサも小型化、大容量化の傾向が顕著になってきた。したがって、高誘電率で、誘電率の温度変化が小さく、薄層にしても絶縁性が高く信頼性に優れた誘電体セラミック組成物に対する需要が大きくなっている。

【0010】しかしながら、従来の誘電体セラミック組成物は、低い電界強度下で使用されることを前提として設計されていたので、薄層すなわち高い電界強度下で使用すると、絶縁抵抗値、絶縁耐力および信頼性が極端に低下するという問題点を有していた。このため、従来の誘電体セラミック組成物では、セラミック誘電体層を薄層化するには、その薄層化の程度に応じて定格電圧を下げる必要があった。

【0011】具体的に、特公昭57-42588号公報や、特開昭61-101459号公報に示される誘電体セラミック組成物は、大きな誘電率が得られるものの、得られたセラミックの結晶粒が大きくなり、積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層の厚みが10 $\mu$ m以下のような薄膜になると、1つの層中に存在する結晶粒の数が減少し、信頼性が低下してしまうという欠点があった。また、誘電率の温度変化も大きいという問題もあり、市場の要求に十分に対応できていないといえない。

【0012】また、特開昭62-256422号公報に示される誘電体セラミック組成物では、誘電率が比較的高く、得られたセラミック積層体の結晶粒も小さく、誘電率の温度変化も小さいものの、CaZrO<sub>3</sub>や焼成過程で生成するCaTiO<sub>3</sub>が、MnOなどととも二次相を生成しやすいため、薄層化したとき、特に高温での信頼性に問題があった。

【0013】また、特公昭61-14611号公報に示される誘電体セラミック組成物では、EIA規格で規定されているX7R特性、すなわち温度範囲-55~+125℃の間で静電容量の変化率が $\pm 1.5\%$ 以内を満足しないという問題があった。

【0014】そこで上記問題点を解決すべく、特開平5-9066号、特開平5-9067号、特開平5-9068号公報においてBaTiO<sub>3</sub>-Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系組成物（ただし、Reは希土類元素）が提案されている。しかし、これら組成物においても、誘電体セラミック層を薄層化したときの信頼性において、市場の要求を十分満足し得るものではない。

【0015】そこで、本発明の目的は、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足し、誘電損失が2.5%以下と小さく、室温における4kVDC/mm印加時の絶縁抵抗(R)と静電容量(C)の積(CR積)が10000 $\Omega \cdot F$ 以上であり、高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命が長いこと薄層化しても信頼性に優れた、積層

セラミックコンデンサの誘電体セラミック層を構成することができる誘電体セラミック組成物を提供することにある。また、このような誘電体セラミック組成物を誘電体セラミック層として用いるとともに、内部電極が卑金属で構成された積層セラミックコンデンサを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の誘電体セラミック組成物は、チタン酸バリウムと、希土類酸化物（ただし、希土類元素はY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、TmおよびYbのうちの少なくとも1種類）と、酸化カルシウムと、酸化珪素からなる誘電体セラミック組成物であって、前記チタン酸バリウム、希土類酸化物、酸化カルシウムおよび酸化珪素をそれぞれBa<sub>a</sub>TiO<sub>3</sub>、RO<sub>3/2</sub>（ただしRは希土類元素）、CaOおよびSiO<sub>2</sub>と表現し、次の一般式で表わしたとき（ただし係数100、a、bおよびcはモル）、  

$$100Ba_aTiO_3 + aRO_{3/2} + bCaO + cSiO_2$$
 m、a、bおよびcがそれぞれ、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.5 \leq a \leq 30$ 、 $0.5 \leq b \leq 30$ 、 $0.5 \leq c \leq 30$ の関係を満足することを特徴とする。

【0017】そして、上記組成物に、さらに焼結助剤として、B元素およびSi元素のうち少なくとも1種類を主成分として含有する酸化物を、前記Ba<sub>a</sub>TiO<sub>3</sub>100重量部に対して15重量部以下含有していることを特徴とする。

【0018】また、上記組成物に、さらに副成分として、Mn、Zn、Ni、CoおよびCu元素のうち少なくとも1種類を含む化合物を、MO（ただし、MはMn、Zn、Ni、CoおよびCuのうちの少なくとも1種類）に換算して5.0モル以下含有していることを特徴とする。

【0019】また、上記組成物に、さらに副成分として、Ba、CaおよびSr元素のうち少なくとも1種類と、ZrおよびHf元素のうち少なくとも1種類とを含む化合物を、XYO<sub>3</sub>（ただし、XはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも1種類、YはZrおよびHfのうちの少なくとも1種類）に換算して30モル以下含有していることを特徴とする。

【0020】そして、本発明の積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電気的に接続された外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が上記の誘電体セラミック組成物で構成され、前記内部電極が卑金属を主成分として構成されていることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】まず、本発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサの構造を図面により説明す

る。図1は、積層セラミックコンデンサの一例を示す断面図である。

【0022】本実施形態による積層セラミックコンデンサ1は、図1に示すように、内部電極4を介して複数枚の誘電体セラミック層2aおよび2bを積層して得られた、直方体形状のセラミック積層体3を備える。セラミック積層体3の両端面上には、内部電極4の特定のものに電気的に接続されるように、外部電極5がそれぞれ形成され、その上には、ニッケル、銅などの第1のめっき層6が形成され、さらにその上には、はんだ、錫などの第2のめっき層7が形成されている。

【0023】そして、前記誘電体セラミック層が、本発明の、チタン酸バリウムと、希土類酸化物（ただし、希土類元素はY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、TmおよびYbのうちの少なくとも1種類）と、酸化カルシウムと、酸化珪素からなる複合酸化物で構成されている。そして、このチタン酸バリウム、希土類酸化物、酸化カルシウムおよび酸化珪素をそれぞれ $Ba_aTiO_3$ 、 $RO_{3/2}$ （ただしRは希土類元素）、 $CaO$ および $SiO_2$ と表現し、次の一般式： $100Ba_aTiO_3 + aRO_{3/2} + bCaO + cSiO_2$ （ただし、係数100、a、bおよびcはモルであり、Rは希土類元素）で表わしたとき、m、a、bおよびcがそれぞれ、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.5 \leq a \leq 30$ 、 $0.5 \leq b \leq 30$ 、 $0.5 \leq c \leq 30$ の関係を満足するものである。

【0024】また、上記組成物に、さらに特定量の、 $\Phi$ B元素およびSi元素のうち少なくとも1種類を主成分として含有する焼結助剤としての酸化物、 $\Phi$ Mn、Zn、Ni、CoおよびCu元素のうちの少なくとも1種類を含む化合物、 $\Phi$ Ba、CaおよびSr元素のうちの少なくとも1種類と、ZrおよびHf元素のうちの少なくとも1種類とを含む化合物、のうちの少なくとも1種類を副成分として含有しているものが好ましい。

【0025】このような誘電体磁器組成物を誘電体セラミック層として用いることによって、還元雰囲気中で焼成してもその特性が劣化することなく、静電容量の温度特性がJIS規格で規定のB特性およびEIA規格で規定のX7R特性を満足し、誘電損失が2.5%以下と小さく、室温における4kVDC/mm印加時の絶縁抵抗(R)と静電容量(C)の積(CR積)が10000 $\Omega \cdot F$ 以上で、高温高電圧下における加速寿命が長いため、薄層化しても信頼性に優れた積層セラミックコンデ

ンサを得ることができる。

【0026】また、積層セラミックコンデンサの内部電極としては、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などの卑金属を適宜用いることができる。また、これら内部電極材料に、構造欠陥を防ぐために、セラミック粉末を少量添加することも可能である。

【0027】また、外部電極は、銀、パラジウム、銀-パラジウム、銅、銅合金などの種々の導電性金属粉末の焼結層、または上記導電性金属粉末と $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ 系、 $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 系、 $Li_2O-SiO_2-BaO$ 系、 $B_2O_3-SiO_2-ZnO$ 系などの種々のガラスフリットとを配合した焼結層によって構成することができる。さらに、これら焼結層からなる外部電極の上に、ニッケル、銅などのめっき層が形成されるが、このめっき層は、その用途などによっては省略されることもある。

【0028】

【実施例】（実施例1）まず、出発原料として、 $TiCl_4$ と $Ba(NO_3)_2$ とを準備して秤量し水溶液とした後、蔞酸を添加して蔞酸チタニルバリウム $\{BaTiO(C_2O_4) \cdot 4H_2O\}$ として沈殿させた。そして、この沈殿物を1000℃以上の温度で加熱分解させて、主成分原料として、チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )を合成した。また、希土類酸化物( $RO_{3/2}$ )として $Y_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Tb_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Tm_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ を準備し、酸化カルシウムとして $CaO$ を準備し、酸化マグネシウムとして $MgO$ を準備した。

【0029】その後、これら原料粉末を表1に示す組成（ただし、 $SiO_2$ 成分を除く）となるように配合し、900℃～1100℃で仮焼した。その後、粉碎して最大粒径を1 $\mu m$ 以下とした。

【0030】次に、酸化珪素として $SiO_2$ を準備し、先に得られた仮焼物と共に、表1に示す組成物が得られるように秤量し配合物を得た。その後、この配合物にポリビニルブチラール系バインダーおよびエタノールなどの有機溶媒を加えて、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを作製した。そして、セラミックスラリーをドクターブレード法によりシート成形し、グリーンシートを得た。

【0031】

【表1】

組成物:  $100\text{BaTiO}_3 - a\text{RO}_{3/2} - b\text{CaO} - c\text{SiO}_2$ 

試料 番号	$a\text{RO}_{3/2}$						aの 合計	CaO b	SiO <sub>2</sub> c	その他 成分
	R	a	R	a	R	a				
*1	Tb	0.2	Yb	0.1	—	—	0.3	10.0	10.0	—
*2	Er	21.0	Eu	4.0	Ho	6.0	31.0	10.0	5.0	—
*3	Dy	2.0	Ho	0.5	—	—	3.0	0.3	3.0	—
*4	Y	1.0	Sm	3.0	—	—	4.0	31.0	4.0	—
*5	Yb	15.0	—	—	—	—	15.0	2.0	0.3	—
*6	Er	10.0	—	—	—	—	10.0	12.0	32.0	—
7	Gd	0.5	—	—	—	—	0.5	5.0	3.0	—
8	Dy	30.0	—	—	—	—	30.0	10.0	25.0	—
9	Tm	2.0	Tb	1.0	—	—	3.0	0.5	1.0	—
10	Ho	2.0	Eu	4.0	—	—	6.0	30.0	15.0	—
11	Sm	1.0	Dy	0.5	Y	0.5	2.0	3.0	0.5	—
12	Tm	15.0	Yb	5.0	—	—	20.0	12.0	30.0	—
13	Y	10.0	Ho	10.0	—	—	20.0	10.0	10.0	—
14	Er	2.0	—	—	—	—	2.0	5.0	4.0	—
15	Yb	3.0	Er	1.0	—	—	4.0	4.0	6.0	—
16	Gd	3.0	—	—	—	—	3.0	3.0	5.0	—
*40	Y	10.0	Ho	10.0	—	—	20.0	10.0	10.0	MgO:2.0モル

【0032】次に、上記セラミックグリーンシート上に、ニッケルを主成分とする導電ペーストをスクリーン印刷し、内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。その後、導電ペースト層が形成されたセラミックグリーンシートを、導電ペースト層の引き出されている側が互い違いになるように複数枚積層し、積層体を得た。そして、得られた積層体を、 $\text{N}_2$ 雰囲気中で $350^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、バインダーを燃焼させた後、酸素分圧 $10^{-9} \sim 10^{-12}\text{MPa}$ の $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中において表2に示す温度で2時間焼成し、セラミックの焼結体を得た。

【0033】次に、得られた焼結体の両端面に $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$ 系ガラスフリットを含有する銀ペーストを塗布し、 $\text{N}_2$ 雰囲気中で $600^\circ\text{C}$ の温度で焼き付け、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成した。

【0034】以上のようにして得られた積層コンデンサの外寸法は、幅； $1.6\text{mm}$ 、長さ； $3.2\text{mm}$ 、厚さ； $1.2\text{mm}$ であり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは $5\mu\text{m}$ であった。また、有効誘電体セラミック層の総数は100であり、一層当たりの対向電極面積は $2.1\text{mm}^2$ であった。

【0035】次に、得られた積層セラミックコンデンサについて電気的特性を測定した。すなわち、静電容量

(C) および誘電損失 ( $\tan \delta$ ) は、周波数 $1\text{kHz}$ 、 $1\text{Vrms}$ 、温度 $25^\circ\text{C}$ で測定し、静電容量から比誘電率 ( $\epsilon$ ) を算出した。次に、温度 $25^\circ\text{C}$ において、 $20\text{V}$ の直流電圧を2分間印加して $4\text{kV/mm}$ の電界強度下での絶縁抵抗を測定し、静電容量 (C) と絶縁抵抗 (R) との積、すなわちCR積を求めた。

【0036】また、温度変化に対する静電容量の変化率を測定した。静電容量の温度変化率については、 $20^\circ\text{C}$ での静電容量を基準とした $-25^\circ\text{C}$ と $85^\circ\text{C}$ での変化率 ( $\Delta C/C_{20}$ ) と、 $25^\circ\text{C}$ での静電容量を基準とした $-55^\circ\text{C}$ と $125^\circ\text{C}$ での変化率 ( $\Delta C/C_{25}$ ) とを求めた。

【0037】また、高温負荷寿命試験として、各試料を36個ずつ、温度 $150^\circ\text{C}$ にて、電界強度が $20\text{kV/mm}$ になるように直流電圧 $100\text{V}$ を印加して、その絶縁抵抗の経時変化を測定した。そして、各試料について、絶縁抵抗値 (R) が $200\text{k}\Omega$ 以下になったときの時間を寿命時間とし、その平均寿命時間を求めた。

【0038】以上の結果を表2に示す。なお、表2において、試料番号に\*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、その他は本発明の範囲内のものである。

【0039】

【表2】

試料 番号	焼成温度 (°C)	$\epsilon$	$\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C20$ (%)		容量温度変化率 $\Delta C/C25$ (%)		CR積 ( $\Omega \cdot F$ )	平均寿命 時間 (h)
				-25°C	+85°C	-55°C	125°C		
*1	1040	3940	3.1	0.2	-10.5	-2.6	-15.9	11200	90
*2	1380	430	0.2	0.3	-7.1	-2.7	-10.7	14300	50
*3	1200	2680	1.2	0.4	-6.6	-2.4	-9.4	13400	40
*4	1380	1020	0.6	0.5	-6.8	-2.5	-10.2	12300	80
*5	1380	610	0.4	-1.0	-6.7	-2.3	-9.4	15300	60
*6	1100	680	0.4	-0.9	-11.0	-2.2	-16.1	11000	50
7	1180	3260	2.1	-0.8	-8.4	-2.6	-13.1	11000	310
8	1280	430	0.2	-0.7	-6.7	-2.7	-12.0	11800	250
9	1220	2420	1.2	-0.6	-6.9	-2.4	-10.7	14500	270
10	1260	950	0.5	0.0	-6.6	-2.6	-12.4	10100	290
11	1280	2740	1.2	0.1	-7.1	-2.7	-10.8	14900	260
12	1140	510	0.3	0.2	-7.1	-2.3	-12.5	14500	280
13	1200	590	0.3	0.3	-6.6	-2.2	-10.3	14300	340
14	1160	2410	1.2	0.4	-6.8	-2.5	-9.5	10800	390
15	1180	2230	0.9	0.5	-6.7	-2.2	-9.0	14500	370
16	1160	2320	1.1	0.0	-7.0	-2.7	-9.8	11200	280
*40	1220	500	0.4	-0.1	-6.2	-2.1	-9.3	10520	50

【0040】表2から明らかなように、本発明の範囲内の誘電体セラミック組成物においては、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足し、誘電損失が2.5%以下と小さく、室温における4kVDC/mm印加時の絶縁抵抗(R)と静電容量(C)の積(CR積)が1000 $\Omega \cdot F$ 以上である、積層セラミックコンデンサが得られる。

【0041】次に、組成の限定理由を以下に示す。RO<sub>3/2</sub>量aを0.5 $\leq a \leq 30$ と限定したのは、試料番号1のように、a<0.5の場合には静電容量の温度変化率がB特性およびX7R特性を外れるとともに高温負荷寿命が短くなり、また、試料番号2のように、a>30の場合には焼成温度が高くなり、高温負荷寿命が短くなるためである。

【0042】CaO量bを0.5 $\leq a \leq 30$ と限定したのは、試料番号3のように、b<0.5の場合には高温負荷寿命が短くなり、また、試料番号4のように、b>30の場合には焼結性が低下し高温負荷寿命が短くなるためである。

【0043】SiO<sub>2</sub>量cを0.5 $\leq a \leq 30$ と限定したのは、試料番号5のように、c<0.5の場合には焼結性が低下し高温負荷寿命が短くなり、また、試料番号6のように、c>30の場合には、試料番号6のように、静電容量の温度変化率がB特性およびX7R特性を外れるとともに高温負荷寿命が短くなるためである。

【0044】また、試料番号13と試料番号40との比較で明らかなように、MgOを含有しない本発明の誘電体磁器組成物は、MgOを含有する場合と比較して、より高温負荷寿命特性に優れたものとなる。

【0045】(実施例2)実施例1と同様に、Ba

TiO<sub>3</sub>を準備した。また、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCaOを準備した。その後、これら原料粉末を、式：100BaTiO<sub>3</sub>-3.0GdO<sub>3/2</sub>-3.0CaO(ただし、係数はモル)で表わされる組成となるように配合し、900~1100°Cで仮焼した。その後、粉碎して最大粒径を1 $\mu m$ 以下とした。

【0046】次に、SiO<sub>2</sub>を準備した。また、焼結助剤として、B元素を主成分として含有する酸化物の例として0.55B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.03MnO-0.17BaO(ただし、係数はモル比であり、以下、焼結助剤1と称す)、Si元素を主成分として含有する酸化物の例として0.25Li<sub>2</sub>O-0.65(0.30TiO<sub>2</sub>・0.70SiO<sub>2</sub>)-0.10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ただし、係数はモル比であり、以下、焼結助剤2と称す)、SiおよびB元素を主成分として含有する酸化物の例として0.25Li<sub>2</sub>O-0.30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.03TiO<sub>2</sub>-0.42SiO<sub>2</sub>(ただし、係数はモル比であり、以下、焼結助剤3と称す)が得られるように、各成分の酸化物、炭酸塩または水酸化物を秤量し、混合粉碎した後、蒸発乾燥して粉末を得た。この粉末をアルミナるつぼ中で、1300°Cに加熱溶融した後、急冷し、粉碎することで平均粒径が1 $\mu m$ 以下の焼結助剤としての酸化物ガラス粉末を得た。

【0047】次に、先に得られた仮焼物、SiO<sub>2</sub>および焼結助剤を、式：100BaTiO<sub>3</sub>-3.0GdO<sub>3/2</sub>-3.0CaO-5.0SiO<sub>2</sub>-焼結助剤(ただし、係数はそれぞれモルである。また、焼結助剤の量はBaTiO<sub>3</sub>100重量部に対する重量部数であって、その種類とともに表3に示す)で表わされる組成物が得られるように秤量して、配合物を得た。なお、これら配合物は、実施例1の試料番号16の組成物に、さらに焼

結助剤を含有するものである。

【0048】

【表3】

試料 番号	添加量(重量部)		
	焼結助剤1	焼結助剤2	焼結助剤3
17	17.0	0	0
18	0	17.0	0
19	0	0	17.0
20	15.0	0	0
21	0	15.0	0
22	0	0	5.0
23	2.0	0	0

【0049】次に、これら配合物を用いて、実施例1と同様な方法で同様な構造を有する積層セラミックコンデンサを作製した。そして、実施例1と同様にして、比誘電率( $\epsilon$ )、誘電損失( $\tan \delta$ )、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)とのCR積、静電容量の温度変化率、高温負荷寿命における平均寿命時間を求めた。以上の結果を表4に示す。

【0050】

【表4】

試料 番号	焼成温度 (°C)	$\epsilon$	$\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C20$ (%)		容量温度変化率 $\Delta C/C25$ (%)		CR積 ( $\Omega \cdot F$ )	平均寿命 時間 (h)
				-25°C	+85°C	-55°C	125°C		
17	920	1650	1.3	0.3	-6.5	-2.2	-12.5	13200	20
18	900	1550	1.2	0.4	-7.2	-2.6	-12.3	14500	50
19	880	1720	1.4	0.5	-7.0	-2.7	-12.8	14200	30
20	900	1740	1.3	-1.0	-6.8	-2.6	-12.5	12300	270
21	900	1690	1.4	-0.8	-6.5	-2.2	-12.9	13200	290
22	1020	2150	1.3	-0.7	-7.0	-2.6	-11.6	15200	360
23	1060	2210	1.2	-0.6	-6.8	-2.7	-10.4	17800	360

【0051】表4の試料番号20～23と実施例1の試料番号16の比較で明かなように、さらに焼結助剤として、B元素およびSi元素のうち少なくとも1種類を主成分として含有する酸化物を前記BaTiO<sub>3</sub>100重量部に対して15重量部以下含有させることにより焼成温度が低下し、焼結性が向上する。

【0052】(実施例3) 実施例1と同様にして、BaTiO<sub>3</sub>を準備した。また、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCaOを準備した。その後、これら原料粉末を、式：100BaTiO<sub>3</sub>-3.0GdO<sub>3/2</sub>-3.0CaO(ただし、係数はモル)で表わされる組成となるように配合し、900～1100℃で仮焼した。その後、粉碎して最大粒径を1 $\mu$ m以下とした。

【0053】次に、SiO<sub>2</sub>、MnO、ZnO、NiO、CoOおよびCuOを準備し、先に得られた仮焼物と共に、式：100BaTiO<sub>3</sub>-3.0GdO<sub>3/2</sub>-3.0CaO-5.0SiO<sub>2</sub>-dMO(ただし、係数はそれぞれモルであり、dは表5に示す値、Mは表5に示す元素)で表わされる組成物が得られるように秤量して、配合物を得た。なお、これら配合物は、実施例1の試料番号16の組成物に、さらに副成分として、Mn、Zn、Ni、CoおよびCu元素のうちの少なくとも1種類を含む化合物としてのMOを含有するものである。

【0054】

【表5】

試料 番号	dMO						dの 合計
	M	d	M	d	M	d	
24	Mn	3.0	Zn	2.0	Co	2.0	7.0
25	Ni	4.0	Zn	2.5	—	—	6.5
26	Co	4.0	Cu	3.0	—	—	7.0
27	Zn	5.0	Mn	3.0	—	—	8.0
28	Mn	5.0	—	—	—	—	5.0
29	Mn	1.0	Co	1.0	—	—	2.0
30	Mn	1.0	Zn	0.5	Cu	2.0	3.5
31	Ni	1.0	—	—	—	—	1.0

【0055】次に、これら配合物を用いて、実施例1と同様な方法で同様な構造を有する積層セラミックコンデンサを作製した。そして、実施例1と同様にして、比誘電率( $\epsilon$ )、誘電損失( $\tan \delta$ )、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)とのCR積、静電容量の温度変化率、高

温負荷寿命における平均寿命時間を求めた。以上の結果を表6に示す。

【0056】

【表6】

試料 番号	焼成温度 (°C)	$\epsilon$	$\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C20$ (%)		容量温度変化率 $\Delta C/C25$ (%)		CR積 ( $\Omega \cdot F$ )	平均寿命 時間 (h)
				-25°C	+85°C	-55°C	125°C		
24	1280	1910	0.9	0.5	-7.0	-2.7	-10.3	100	90
25	1260	1870	1.0	-1.0	-3.8	-2.4	-10.8	900	50
28	1280	1950	0.8	-0.8	-8.9	-2.6	-12.5	800	40
27	1280	1850	1.0	-0.7	-7.2	-2.7	-10.9	200	80
28	1240	2050	0.9	-0.8	-8.5	-2.3	-9.8	20200	360
29	1180	2160	0.9	0.0	-7.0	-2.2	-10.4	21200	430
30	1200	2090	1.1	0.1	-8.8	-2.8	-9.8	20300	350
31	1160	2100	1.1	0.0	-7.0	-2.7	-11.2	21200	420

【0057】表6の試料番号28～31と実施例1の試料番号16の比較で明かなように、さらに副成分として、Mn、Zn、Ni、CoおよびCu元素のうちの少なくとも1種類を含む化合物を、MO（ただし、MはMn、Zn、Ni、CoおよびCuのうちの少なくとも1種類）に換算して5.0モル以下含有させることにより、CR積がより大きくなる。

【0058】（実施例4）上記実施例1と同様にして、 $BaTiO_3$ を準備した。また、 $Gd_2O_3$ 、 $CaO$ を準備した。その後、これら原料粉末を、式： $100BaTiO_3-3.0GdO_{3/2}-3.0CaO$ （ただし、係数はモル）で表わされる組成となるように配合し、900～1100°Cで仮焼した。その後、粉碎して最大粒径を1 $\mu m$ 以下とした。

【0059】次に、 $SiO_2$ を準備した。また、Ba、CaおよびSr元素のうちの少なくとも1種類と、ZrおよびHf元素のうちの少なくとも1種類とを含む化合物を $XYO_3$ （ただし、XはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも1種類、YはZrおよびHfのうちの少なくとも1種類）と表わしたときの構成成分として $CaZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $BaZrO_3$ および $CaHfO_3$ を準備した。

【0060】次に、先に得られた仮焼物、 $SiO_2$ および $XYO_3$ 化合物を、式： $100BaTiO_3-3.0GdO_{3/2}-3.0CaO-5.0SiO_2-eXYO_3$ （ただし、係数はそれぞれモルであり、eの値および $XYO_3$ の構成成分は表7に示す）で表わされる組成物が得られるように秤量して、配合物を得た。なお、これら配合物は、実施例1の試料番号16の組成物に、さらに副成分として、Ba、CaおよびSr元素のうちの少なくとも1種類と、ZrおよびHf元素のうちの少なくとも1種類とを含む化合物を含有するものである。

【0061】

【表7】

試料 番号	$\epsilon$						$\epsilon$ の 合計
	$CaZrO_3$	$SrZrO_3$	$BaZrO_3$	$CaHfO_3$	$SrHfO_3$	$BaHfO_3$	
32	9.5	24.5	0	0.5	0.5	0	35.0
33	33.0	0	0	0	0	0	33.0
34	0	2.0	32.0	0	0	1.0	35.0
35	2.5	15.0	18.0	0.5	0	0	34.0
36	4.0	0	25.0	0	0	1.0	30.0
37	9.0	7.0	0	0	1.0	0	17.0
38	0	1.0	2.5	0	0	0.5	4.0
39	0	0	2.0	0	0	0	2.0

【0062】次に、これら配合物を用いて、実施例1と同様な方法で同様な構造を有する積層セラミックコンデンサを作製した。そして、実施例1と同様にして、比誘電率( $\epsilon$ )、誘電損失( $\tan \delta$ )、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)とのCR積、静電容量の温度変化率、高

温負荷寿命における平均寿命時間を求めた。以上の結果を表8に示す。

【0063】

【表8】

試料 番号	焼成温度 (°C)	$\epsilon$	$\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C20$ (%)		容量温度変化率 $\Delta C/C25$ (%)		CR積 ( $\Omega \cdot F$ )	平均寿命 時間 (h)
				-25°C	+85°C	-55°C	125°C		
32	1380	2310	1.2	-0.3	-8.8	-2.7	-18.1	32400	500
33	1380	2210	1.3	-0.2	-8.9	-2.4	-17.1	38600	530
34	1380	2100	1.2	0.0	-9.2	-2.5	-19.0	20800	570
35	1380	2220	1.5	0.1	-8.5	-2.3	-19.3	26800	650
36	1280	2290	1.4	0.2	-8.2	-2.2	-13.8	28300	500
37	1240	2380	1.3	0.3	-8.0	-2.8	-13.3	27000	560
38	1200	2580	1.5	-0.1	-7.8	-2.7	-12.1	25800	550
39	1180	2500	1.2	0.0	-7.5	-2.4	-11.1	22500	860

【0064】表8の試料番号36～39と実施例1の試料番号16の比較で明かなように、さらに副成分とし

て、Ba、CaおよびSr元素のうちの少なくとも1種類と、ZrおよびHf元素のうちの少なくとも1種類と



を含む化合物を、 $XYO_3$ （ただし、XはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも1種類、YはZrおよびHfのうちの少なくとも1種類）に換算して30モル以下含有させることにより、CR積が大きくなり、平均寿命時間が長くなり信頼性が向上する。

【0065】なお、上記各実施例においては、チタン酸バリウムが $BaTiO_3$ の場合について説明したが、本発明におけるチタン酸バリウムは、 $Ba_mTiO_3$ と表わしたときBa/Ti比を表わすmの値が $0.990 < m \leq 1.030$ の範囲に限定される。この範囲内においては、上記各実施例に示したと同様の効果が得られる。これに対して、 $m \leq 0.990$ の場合には、粒成長が促進されることにより温度特性が悪化する、また、 $m > 1.030$ の場合には、焼成温度を上げなければ未焼結による密度低下が起きるといふ不都合が生じる。

【0066】また、以上各実施例で得られた本発明の範囲内の誘電体セラミック組成物の平均結晶粒径は、いずれも $1\mu m$ 以下であった。

【0067】また、上記実施例においては、主成分用原料のチタン酸バリウムとして、蓚酸法により合成したチタン酸バリウムを用いたが、これに限定するものではなく、アルコキシド法または水熱合成法などにより作製したチタン酸バリウムを用いてもよい。

【0068】また、主成分用原料のチタン酸バリウム中には、 $SrO$ 、 $CaO$ などのアルカリ土類金属酸化物、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ などのアルカリ金属酸化物、 $Al_2O_3$ などが不純物として存在するが、そのうち特に $Na_2O$ 、 $K_2O$ などのアルカリ金属酸化物の含有量が電気的特性に大きく影響することを確認している。したがって、電気的特性の低下を防止するためには、アルカリ金属酸化物の含有量が0.02重量%未満のチタン酸バリウムを用いることが好ましい。

【0069】また、上記実施例においては、副成分用原料として、たとえば $Y_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $SiO_2$ などの酸化物を用いたが、これに限定されるものではなく、炭酸塩、アルコキシド、有機金属など

を用いることができる。

【0070】また、本発明の誘電体磁器組成物は、上述の副成分に加えて、さらに、V、W、NbまたはTaの元素を副成分として、好ましくは酸化物換算でチタン酸バリウム100モルに対して5モル以内の範囲で、含有させた複合酸化物とすることもできる。

【0071】

【発明の効果】以上の説明で明かなように、本発明の誘電体セラミック組成物は、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足し、平坦な温度特性を持つ。したがって、この誘電体セラミック組成物を誘電体層とした積層セラミックコンデンサは、温度変化の大きい場所で用いられるあらゆる電子機器に使用することができる。

【0072】また、本発明の誘電体セラミック組成物は、平均結晶粒径が $1\mu m$ 以下と小さく、誘電損失が2.5%以下と小さく、室温における4kVDC/mm印加時の絶縁抵抗(R)と静電容量(C)の積(CR積)が $10000\Omega \cdot F$ 以上であり、高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命が長いこと薄層化しても信頼性に優れる。したがって、誘電体セラミックの薄層化によるコンデンサの小型、大容量化が可能となり、また、薄層化してもコンデンサの定格電圧を下げる必要がない。すなわち、誘電体層の厚みをたとえば $5\mu m$ 以下と薄層化した小型、大容量の積層セラミックコンデンサを得ることができる。

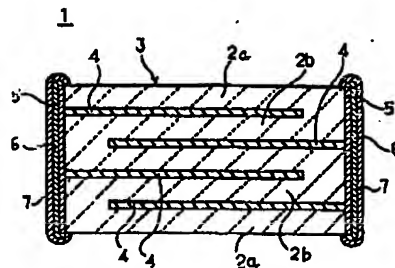
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサを示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2a、2b 誘電体セラミック層
- 3 セラミック積層体
- 4 内部電極
- 5 外部電極
- 6、7 めっき層

【図1】



(40) 01-143955 (P2001-143955A)

フロントページの続き

(72)発明者 中村 友幸  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 佐野 晴信  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AE00 AE02 AE03  
AE04 AF06